



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 09 JUL 2004

WIPO

PCT

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 JUIN 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

...er depot

BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI



N° 55 -13

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Réservé à  
L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>17 AVRIL 2003</b> LIEU <b>38 INPI GRENOBLE</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304830</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>17 AVR. 2003</b> PAR L'INPI		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  <b>Cabinet Michel de Beaumont</b> <b>1 rue Champollion</b> <b>38000 GRENOBLE</b>	
Vos références pour ce dossier (facultatif) <b>B5906</b>			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/>		N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de Brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° / / Date / /	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/> N° / / Date / /	
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)  <b>PROCÉDÉ DE CROISSANCE DE NANOTUBES DE CARBONE</b>			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé "Suite"	
<b>5</b> DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé "Suite"	
Nom ou dénomination sociale		<b>CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE</b>	
Prénoms			
Forme juridique		<b>Etablissement Public</b>	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
ADRESSE		Rue <b>3, Rue Michel Ange</b> Code postal et ville <b>75794 PARIS CEDEX 16</b>	
Pays		<b>FRANCE</b>	
Nationalité		<b>Française</b>	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

Réservé à  
L'INPI

REMISE DES PIÈCES  
DATE **17 AVRIL 2003**  
LIEU **38 INPI GRENOBLE**  
N° D'ENREGISTREMENT **0304830**  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier :

(facultatif) B5906

**6 MANDATAIRE**

Nom

Prénom

Cabinet ou Société

Cabinet Michel de Beaumont

N° de pouvoir permanent et/ou  
de lien contractuel

ADRESSE

Rue

1 Rue Champollion

Code postal et ville

38000

GRENOBLE

N° de téléphone (facultatif)

04.76.51.84.51

N° de télécopie (facultatif)

04.76.44.62.54

Adresse électronique (facultatif)

cab.beaumont@wanadoo.fr

**7 INVENTEUR (S)**

Les inventeurs sont les demandeurs

☐ Oui

☒ Non

Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur (s) séparée

**8 RAPPORT DE RECHERCHE**

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat

☒ Oui

ou établissement différé

☐ Non

Paiement échelonné de la redevance

Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques

☐ Oui

☒ Non

**9 RÉDUCTION DU TAUX DES  
REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)

☐ Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :

Si vous avez utilisé l'imprimé "Suite", indiquez  
le nombre de pages jointes

**10 SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

Michel de Beaumont  
Mandataire n° 92-1016

VISA DE LA PREFECTURE  
OU DE L'INPI

D. R. Q. R.

## PROCÉDÉ DE CROISSANCE DE NANOTUBES DE CARBONE

La présente invention concerne le domaine des nanotubes de carbone. On entend par nanotubes de carbone, des tubes comprenant une paroi (nanotubes monoparois) ou plusieurs parois concentriques (nanotubes multiparois), chaque paroi étant formée par l'enroulement d'un plan de graphite.

Divers procédés ont été développés pour faire croître des nanotubes de carbone sur des substrats. La plupart de ces procédés utilisent comme départ de croissance des nanotubes de carbone des grains de catalyseurs de dimensions voisines de celles du diamètre des nanotubes.

Deux des inventeurs de la présente demande ont proposé dans un article paru dans Microelectronic Engineering, 2002, vol. 61-62, p485, Elsevier Science B.V., un procédé dans lequel des nanotubes de carbone sont obtenus par une technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud. Le dépôt prend typiquement place dans une plage de températures de 700 à 900°C alors que le filament chaud est à une température de l'ordre de 1900 à 2100°C. Dans cet article, les auteurs exposent que si l'on dépose sur un substrat revêtu d'oxyde de silicium des plots comprenant une couche de titane d'une épaisseur de 50 nm revêtue d'une couche mince de cobalt, on obtient une croissance de nanotubes de carbone. Les figures montrent que

cette croissance se produit principalement à partir des faces latérales desdits plots.

Dans des expériences ultérieures, les inventeurs ont montré que le diamètre et la structure (mono-paroi ou multi-paroi) des nanotubes dépendaient essentiellement de l'épaisseur  
5 de la couche de cobalt.

Le nombre de nanotubes croissant à partir des faces latérales présentait une densité limitée et l'obtention de nanotubes de diamètre relativement élevé (supérieur à 5 nm) pré-  
10 supposait le dépôt d'une couche de cobalt sensiblement de la même épaisseur.

Un objet de la présente invention est d'optimiser la croissance de nanotubes de carbone en choisissant un substrat adapté.

15 Un autre objet de la présente invention est de prévoir un tel procédé adapté à la formation de nanotubes de carbone sur la surface supérieure d'une couche mince.

Un autre objet de la présente invention est d'optimiser la croissance des nanotubes de carbone sur des pointes.

20 Pour atteindre ces objets, la présente invention prévoit un procédé de croissance de nanotubes de carbone sur un substrat par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud, consistant à déposer au préalable

---

sur le substrat un bicouche de titane et de cobalt tel que  
25 l'épaisseur de la couche de titane est comprise entre 0,5 et 5 nm ; l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre 0,25 et 10 nm ; et l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre la moitié et le double de l'épaisseur de la couche de titane.

30 Selon un mode de réalisation de la présente invention, la couche de titane est formée sur la couche de cobalt.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le substrat est en silicium.

35 Selon un mode de réalisation de la présente invention, le substrat comprend au moins une pointe, d'où il résulte qu'un



nanotube croît en s'écartant du substrat à partir du sommet de la pointe et que d'autres nanotubes croissent en s'étalant contre le substrat.

5 Selon un mode de réalisation de la présente invention, le procédé comprend l'étape consistant à sélectionner la somme des épaisseurs de titane et de cobalt en fonction du diamètre et de la structure recherchés pour les nanotubes.

10 Selon un mode de réalisation de la présente invention, le bicouche est de type cobalt/titane et est formé sur une couche épaisse de titane.

15 Selon un mode de réalisation de la présente invention, le bicouche est de type titane/cobalt et est revêtu d'une couche de titane d'une épaisseur supérieure à 20 nm, d'où il résulte que les nanotubes ne croissent qu'à partir de la surface latérale du bicouche.

20 La présente invention prévoit aussi un substrat portant des nanotubes de carbone revêtu d'un bicouche de titane et de cobalt tel que l'épaisseur de la couche de titane est comprise entre 0,5 et 5 nm ; l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre 0,25 et 10 nm ; et l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre la moitié et le double de l'épaisseur de la couche de titane.

25 Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers faite à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

la figure 1 représente une structure de croissance de nanotubes de carbone selon l'art antérieur ;

30 les figures 2A et 2B représentent des structures de croissance de nanotubes de carbone selon la présente invention ;

la figure 3 représente une structure de croissance de nanotubes de carbone sur une pointe selon la présente invention ;

les figures 4A et 4B représentent des variantes de structures de croissance de nanotubes de carbone selon la présente invention ; et

la figure 5 représente un exemple d'agencement de couches servant de départ à la croissance de nanotubes de carbone selon la présente invention.

Comme l'illustre la figure 1, l'article susmentionné utilisait comme départ de croissance de nanotubes de carbone, sur un substrat revêtu d'une couche 1 de  $\text{SiO}_2$ , un plot constitué d'une portion de couche de titane 2 d'une épaisseur de l'ordre de 50 nm revêtue d'une couche mince 3 de cobalt.

La notion de plot n'est pas limitative et doit être interprétée comme désignant toute discontinuité d'épaisseur de couche délimitée selon un contour choisi.

Dans les conditions de dépôt indiquées précédemment, on obtenait comme cela est représenté schématiquement des nanotubes de carbone 5 croissant à partir des parois latérales du plot, sensiblement au niveau de la couche de cobalt.

La présente invention propose de remplacer la couche épaisse de titane (on entend ici par "épaisse" une couche d'une épaisseur supérieure à 10 à 20 nanomètres) par une couche très mince d'une épaisseur inférieure à 5 nm.

Plus particulièrement, l'épaisseur de la couche de titane est comprise entre 0,5 et 5 nm, ~~l'épaisseur de la couche~~ de cobalt est comprise entre 0,25 et 10 nm, et l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre la moitié et le double de l'épaisseur de la couche de titane.

Comme l'illustre la figure 2A, la couche très mince de titane 12 peut être disposée sous la couche de cobalt 13 ou, comme l'illustre la figure 2, cette couche de titane 12 peut être disposée au-dessus de la couche de cobalt 13. Dans les deux cas, on obtient une croissance de nanotubes de carbone 5, dans les mêmes conditions de dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud que celles énoncées précédemment dans le cas de l'art antérieur, à la fois sur la face supérieure du bicouche

et sur les faces latérales de ce bicouche. Il est clair pour l'homme de l'art que ces nanotubes sont représentés de façon extrêmement schématique pour indiquer les emplacements à partir desquels ils croissent mais que ces nanotubes seront de  
5 longueurs inégales et d'une densité qui peut être très supérieure à ce qui est représenté sur les figures.

Selon un avantage de la présente invention, le diamètre et la structure (mono-paroi, multi-paroi) de ces nanotubes seront sensiblement uniformes.

10 Selon une caractéristique de la présente invention, les inventeurs ont constaté expérimentalement que le diamètre et la structure des nanotubes dépendent non pas comme dans l'art antérieur de l'épaisseur de la seule couche de cobalt mais de l'épaisseur de l'ensemble des deux couches de titane et de  
15 cobalt. En outre, les inventeurs ont constaté que pour obtenir des nanotubes d'un diamètre donné, il suffisait que l'épaisseur totale du bicouche soit nettement inférieure à l'épaisseur totale d'une monocouche de cobalt fournissant le même résultat. Par exemple, pour un bicouche d'une épaisseur donnée, de l'ordre  
20 de 4 nm, on obtient des nanotubes de carbone d'un diamètre sensiblement identique à ce que l'on obtenait pour une monocouche de cobalt d'épaisseur double.

L'homme de l'art notera qu'il est avantageux d'obtenir des nanotubes de diamètre plus élevé à partir d'un dépôt plus  
25 mince étant donné que cela permet notamment de réaliser des dépôts sur des reliefs relativement tourmentés tout en conservant le relief, sans en arrondir les angles.

Un avantage de cette caractéristique apparaît dans la structure illustrée en figure 3 dans laquelle un substrat de  
30 silicium 20 muni d'une pointe pyramidale 21 est revêtu d'un bicouche titane-cobalt 12, 13 selon la présente invention. On constate alors que, si l'on effectue une croissance de nanotubes, un nanotube unique ou un fagot unique de nanotubes 25 se développe à partir de la pointe en s'écartant du substrat alors



que, à partir du reste de la surface, des nanotubes 5 se développent mais restent collés au bicouche formé sur le substrat.

Selon un autre avantage de la présente invention, la densité des nanotubes de carbone obtenue est très supérieure à celle que l'on obtenait à partir d'un simple dépôt d'une couche de cobalt de même épaisseur que le bicouche.

D'autre part, comme l'illustrent les figures 4A et 4B, on peut selon la présente invention sélectionner les zones de croissance des nanotubes de carbone.

10 Par exemple, comme l'illustre la figure 4A, si l'on revêt un bicouche titane-cobalt selon la présente invention d'une couche épaisse (d'une épaisseur supérieure à 10 à 20 nm) de titane et que l'on structure la couche pour former un plot, on obtiendra seulement une croissance latérale de nanotubes 5.

15 Par contre, comme l'illustre la figure 4B, si l'on dépose sur une couche épaisse de titane un bicouche cobalt-titane selon la présente invention, on obtiendra une croissance de nanotubes 5 à la fois sur la face supérieure et sur les faces latérales du bicouche.

20 La figure 5 présente uniquement à titre d'exemple un assemblage de plots permettant d'optimiser la croissance de nanotubes de carbone, par exemple pour former des liaisons entre plots. Quatre plots de titane épais (épaisseur supérieure à 10 à 20 nm) 30, 40, 50, 60 sont formés sur du silicium. Le plot 30

25 est recouvert d'une couche mince de cobalt 32. Le plot 40 est revêtu d'une couche mince de cobalt 42 partiellement revêtue d'une couche mince de titane 43. Le plot 50 est uniformément revêtu d'une couche de cobalt 52 revêtue partiellement d'une couche mince de titane 53 et partiellement d'une couche épaisse de titane 54. Le plot 60 est revêtu d'une couche mince de cobalt 62 et d'une couche de titane épaisse 63. Alors, on obtient des croissances de nanotubes de la façon illustrée schématiquement dans la figure : pour le plot 30, des nanotubes s'étendent seulement latéralement ; pour le plot 40, des nanotubes s'étendent latéralement, et en surface au-dessus de la portion de couche de

35

titane 43 ; pour le plot 50, des nanotubes s'étendent latéralement, et en surface au-dessus de la région mince de titane 53 ; et pour le plot 60, des nanotubes s'étendent seulement latéralement à partir de la région de cobalt 62.

5 On voit les avantages de ce type de structure pour réaliser divers types de connexions et/ou de contacts, par exemple des connexions électriques. On notera que la présence d'une couche de nickel optimise la connexion électrique entre le départ du nanotube et le substrat sous-jacent.

10 La présente invention vise un procédé de croissance optimisé de nanotubes de carbone et un substrat adapté. Les applications de ces nanotubes seront nombreuses comme cela est connu dans la technique et comme pourra l'imaginer l'homme de l'art en fonction des développements technologiques.

REVENDICATIONS

1. Procédé de croissance de nanotubes de carbone (5) sur un substrat (1) par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud, consistant à déposer au préalable sur le substrat un bicouche de titane (12) et de cobalt (13) tel que :

l'épaisseur de la couche de titane est comprise entre 0,5 et 5 nm ;

l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre 0,25 et 10 nm ; et

l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre la moitié et le double de l'épaisseur de la couche de titane.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la couche de titane est formée sur la couche de cobalt.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est en silicium.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat comprend au moins une pointe (21), d'où il résulte qu'un nanotube (25) croît en s'écartant du substrat à partir du sommet de la pointe et que d'autres nanotubes croissent en s'étalant contre le substrat.

5. Procédé selon la revendication 1, comprenant l'étape consistant à sélectionner la somme des épaisseurs de titane et de cobalt en fonction du diamètre et de la structure recherchés pour les nanotubes.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bicouche est de type cobalt/titane et est formé sur une couche épaisse de titane.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bicouche est de type titane/cobalt et est revêtu d'une couche de titane d'une épaisseur supérieure à 20 nm, d'où il résulte que les nanotubes ne croissent qu'à partir de la surface latérale du bicouche.

8. Substrat portant des nanotubes de carbone (5), caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une bicouche de titane (12) et de cobalt (13) tel que :

5 l'épaisseur de la couche de titane est comprise entre 0,5 et 5 nm ;

l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre 0,25 et 10 nm ; et

l'épaisseur de la couche de cobalt est comprise entre la moitié et le double de l'épaisseur de la couche de titane.

10 9. Substrat selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend des micropointes (21), d'où il résulte qu'un nanotube de carbone unique croît à partir de la pointe de chaque micropointe et que la croissance d'autres nanotubes se fait en s'étalant sur le substrat.

1/1

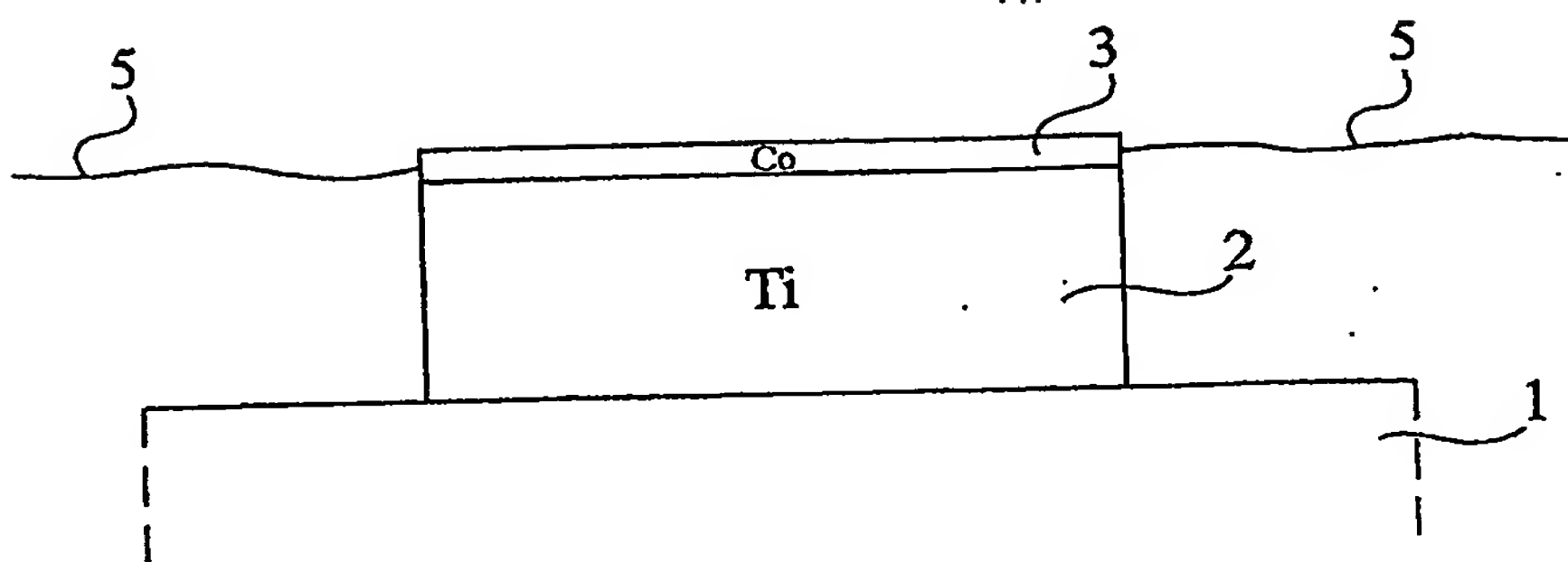


Fig 1

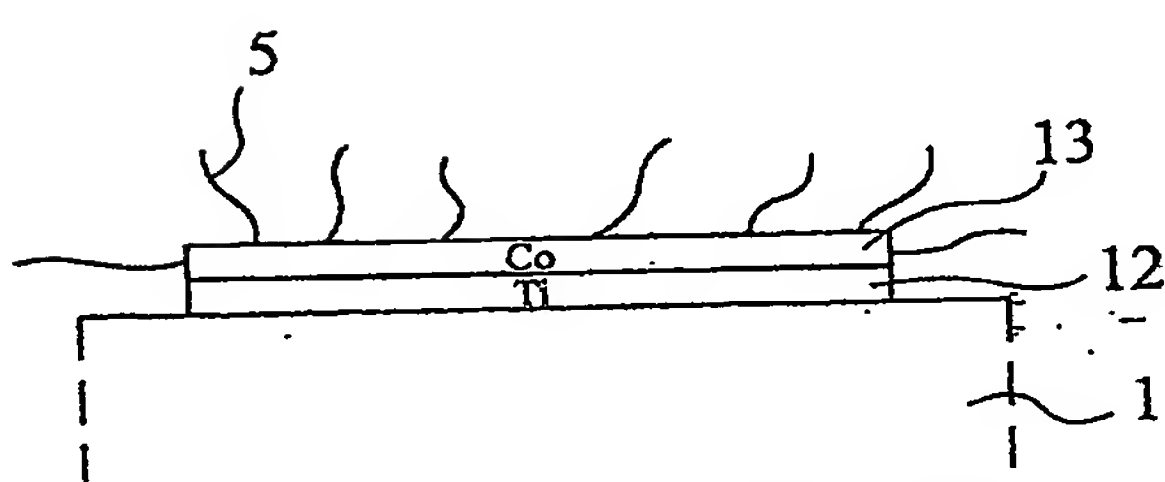


Fig 2A

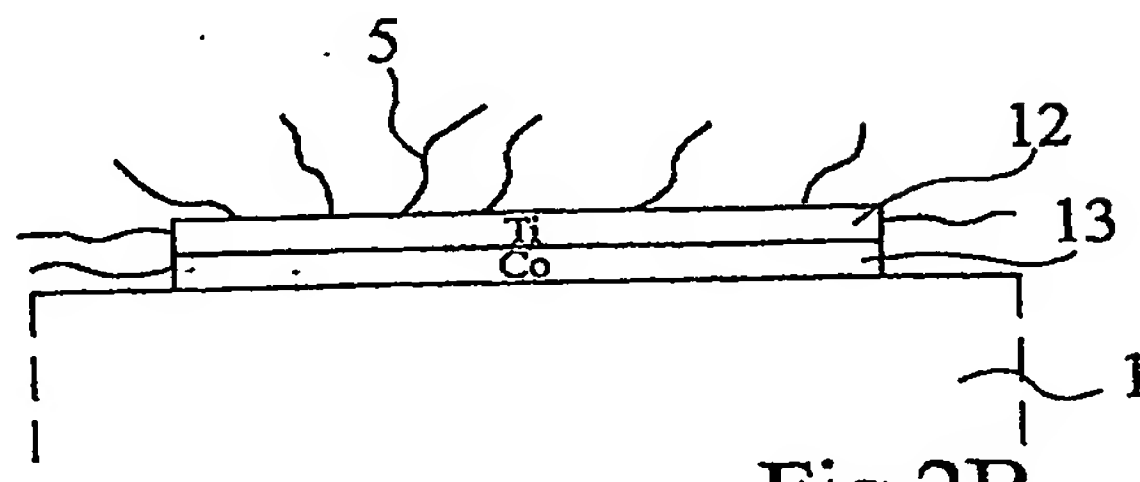


Fig 2B

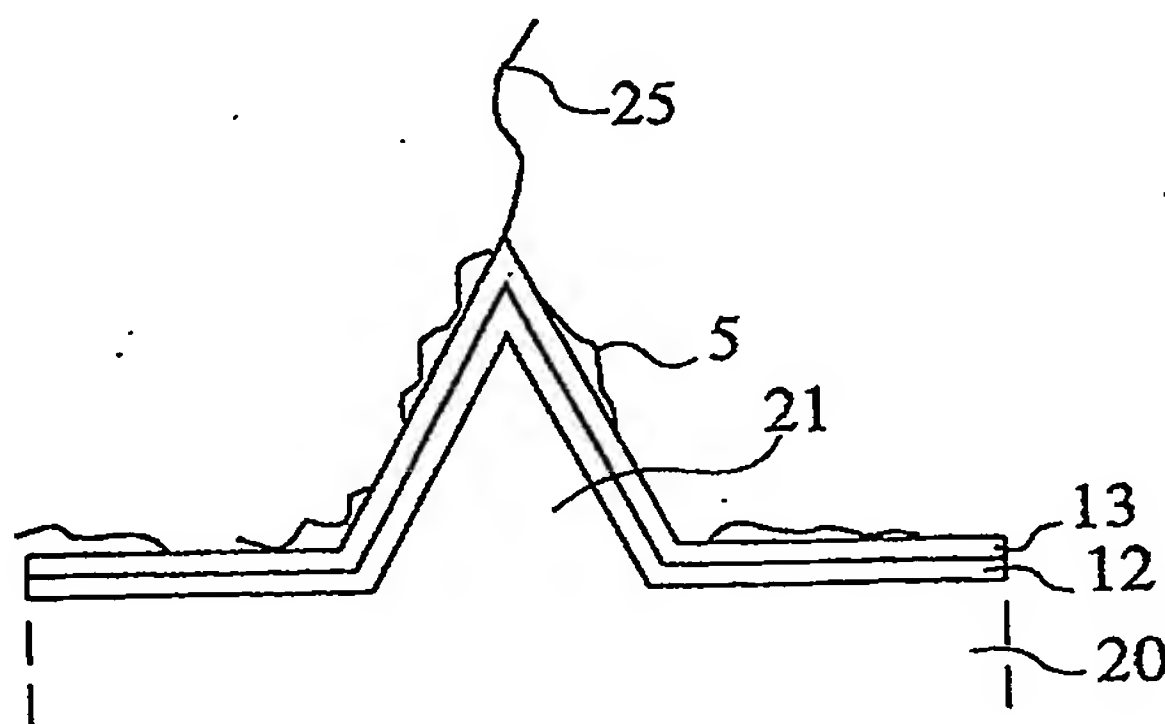


Fig 3

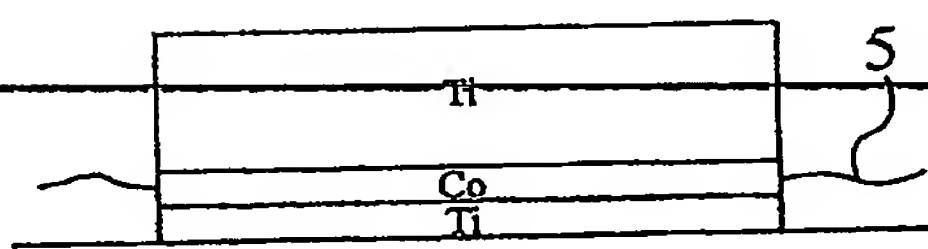


Fig 4A

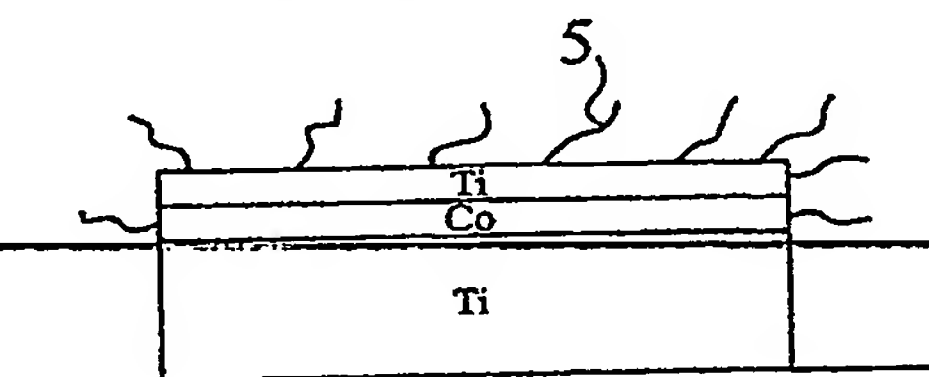


Fig 4B

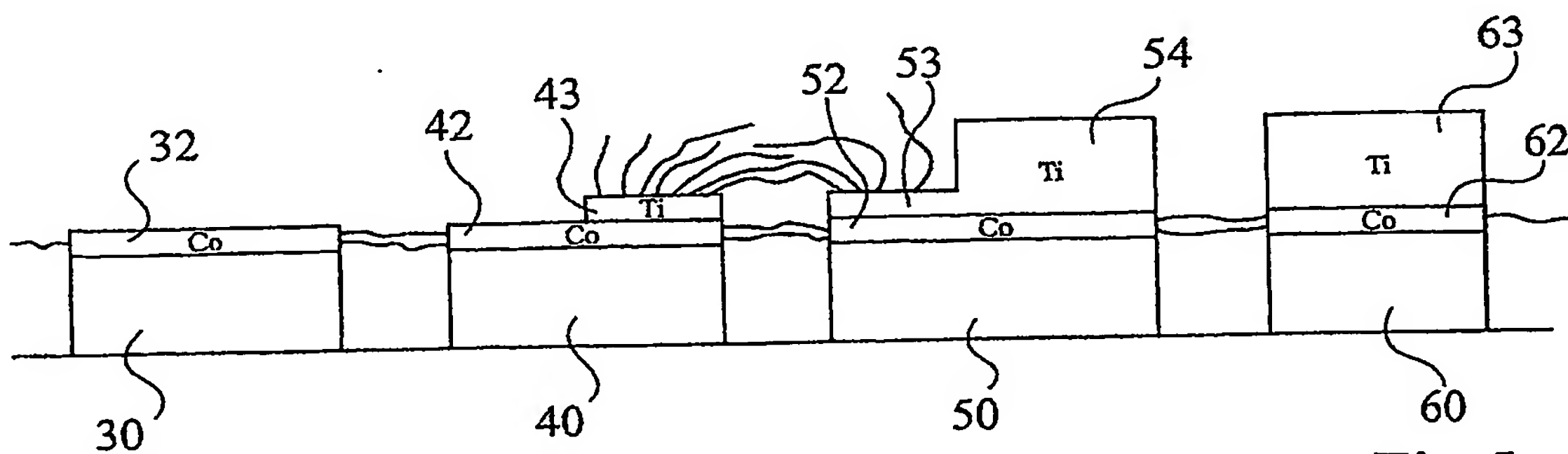


Fig 5





DÉPARTEMENT DES BREVETS  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

Reçu le 27/06/03

**BREVET D'INVENTION,  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

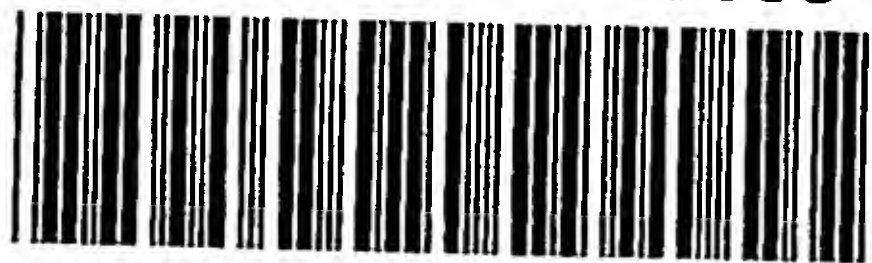
**cerf**  
N° 55-13

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) PAGE N°1/ 1**  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B5906	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0304830	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDÉ DE CROISSANCE DE NANOTUBES DE CARBONE			
LE(S) DEMANDEUR(S):			
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE			
DESIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite "Page N°1/1" S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Prénoms & Nom		Anne-Marie Bonnot	
ADRESSE	Rue	49, Chemin de l'Eglise	
	Code postal et ville	38240	MEYLAN, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Prénoms & Nom		Vincent Bouchiat	
ADRESSE	Rue	11, Lotissement Castel Novel	
	Code postal et ville	38330	BIVIERS, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Prénoms & Nom		Marc Faucher	
ADRESSE	Rue	13, Rue du Dauphiné	
	Code postal et ville	38120	SAINT EGREVE, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE (S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Michel de Beaumont Mandataire n° 92-1016 Le 17 avril 2003			

PCT/FR2004/050160



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**